

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/070212 A1

(51) 国際特許分類: A01N 59/16, 25/04, C09D 201/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000638

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 26 日 (26.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 康晴 (ONO, Yasuharu) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER-BASED INORGANIC ANTIBACTERIAL AGENT DISPERSION

(54) 発明の名称: 銀系無機抗菌剤分散液

(57) Abstract: The invention provides a silver-based inorganic antibacterial agent dispersion which is excellent in dispersion and storage stability and can fully exert antibacterial performance due to the silver-base antibacterial agent; and antibacterial finished articles made by using the dispersion. The silver-based inorganic antibacterial agent dispersion comprises a silver-based inorganic antibacterial agent, a discoloration inhibitor, a thickener, a dispersant, and a dispersion medium. The antibacterial agent is contained in an amount of 5 to 60 parts by mass per 100 parts by mass of the dispersion and the thickener is contained in an amount of 0.1 to 10 parts by mass per 100 parts by mass of the antibacterial agent. The discoloration inhibitor includes imidazole compounds and benzotriazole compounds, while the thickener includes polysaccharides and cellulosic thickeners.

(57) 要約: 分散性及び保存安定性に優れ、並びに銀系無機抗菌剤が有する抗菌性能を十分に発揮することができる銀系無機抗菌剤分散液を提供すること。更に、この銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した抗菌性加工製品を提供することである。本発明の銀系無機抗菌剤分散液は、銀系無機抗菌剤、変色防止剤、増粘剤、分散剤及び分散媒を含有するものである。また、当該分散液100質量部において銀系無機抗菌剤が5～60質量部、増粘剤が銀系無機抗菌剤100質量部に対して0.1～10質量部であるもの、そして変色防止剤にはイミダゾール系化合物及び/又はベンゾトリアゾール系化合物を含有するもの、そして増粘剤に多糖類やセルロース系増粘剤を含有するものである。



WO 2005/070212 A1

明 細 書

銀系無機抗菌剤分散液

5 <技術分野>

分散性及び保存安定性に優れた銀系無機抗菌剤の分散液に関するものであり、そして当該銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した抗菌加工製品に関するものである。

10 <背景技術>

銀イオンが抗菌性や防カビ性を持つことは古くから知られている。このことから、銀イオンを各種の無機物質に担持させた銀系無機抗菌剤が種々の提案されている。銀系無機抗菌剤は、有機系の抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性に優れている。このようなことから、銀系無機抗菌剤と各種高分子化合物とを混合した抗菌性樹脂組成物は、繊維状、フィルム状又は各種成形体等に加工することができる。そしてこれら加工製品等は、抗菌性が必要となる各種用途に用いられている。

銀系無機抗菌剤は、バインダーや溶剤等と分散させた溶液を用いて繊維、不織布、フィルター、又はフィルム等にディッピングやコーティングにより添着させたり、あるいは繊維を湿式紡糸するときに使用することができる。このような場合、銀系無機抗菌剤を水又は溶剤等に分散させる必要がある。しかし銀系無機抗菌剤は、分散液中で凝集することがあることから、加工製品が加工不良を起こしたり又は加工製品の抗菌性能にばらつきを生じることがあった。

これらの問題を解決するため、予め銀系無機抗菌剤を高濃度で水、溶剤又は塗料等に均一に分散させた銀系無機抗菌剤分散液を調製し、これを水、溶剤又は塗料等で適宜希釈する方法が提案されている。例えば、特開平06-263612及び特開平11-104218等参照。

また、上記公開特許にも記載されているように、銀系無機抗菌剤を水、溶剤又は塗料等に添加する際に界面活性剤のような分散剤を併用することは一般的な手法である。しかし、

分散剤の添加によって銀系無機抗菌剤の分散性を改善しても、この分散液を保存しておく
と銀系無機抗菌剤が沈澱し、さらに沈澱した銀系無機抗菌剤が凝固して再分散が難しくな
るという問題があった。また、分散剤は銀イオンと反応するものが多く、銀系無機抗菌剤
と分散剤とを併用する場合、銀系無機抗菌剤と分散剤とが反応して変色したり抗菌性能が
5 低下する問題があった。

＜発明の開示＞

本発明は、分散性及び保存安定性に優れ、且つ銀系無機抗菌剤が有する抗菌性能を十分
10 に発揮することができる銀系無機抗菌剤分散液を提供すること。更に、この銀系無機抗菌
剤分散液を用いて加工した抗菌性加工製品を提供することである。

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、銀系無機抗菌剤、変色防
止剤、増粘剤、分散剤及び分散媒を含有する銀系無機抗菌剤分散液により解決できること
を見出した。そして、当該分散液 100 質量部において銀系無機抗菌剤が 5～60 質量部、
15 増粘剤が銀系無機抗菌剤 100 質量部に対して 0.1～10 質量部であるものが、分散性
及び保存安定性に優れることを見出し、本発明を完成させた。更に、変色防止剤にはイミ
ダゾール系化合物及び／又はベンゾトリアゾール系化合物を使用することにより耐変色性
に極めて優れる銀系無機抗菌剤分散液が得られること、増粘剤に多糖類やセルロース系増
粘剤を使用することにより保存安定性に極めて優れる銀系無機抗菌剤分散液が得られるこ
20 とも見出し本発明を完成させた。更に、本発明の銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した
抗菌加工製品は加工不良が少なく、優れた抗菌性能を発現することができる。

本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、以下に代表的なものを例示する。

1. 銀系無機抗菌剤、変色防止剤、増粘剤、分散剤及び分散媒を含有する銀系無機抗菌剤
25 分散液である。
2. 銀系無機抗菌剤が銀系無機抗菌剤分散液 100 質量部に対し 5～60 質量部、増粘剤
が銀系無機抗菌剤 100 質量部に対して 0.1～10 質量部であることを特徴とする上記
1 記載の銀系無機抗菌剤分散液である。
3. 上記 1 記載の銀系無機抗菌剤分散液に平均粒径が 1～100 nm の微粒子化合物を更

に添加した銀系無機抗菌剤分散液である。

4. 上記2記載の銀系無機抗菌剤分散液に平均粒径が1～100nmの微粒子化合物を更に添加した銀系無機抗菌剤分散液である。

5. 変色防止剤がイミダゾール系化合物及び／又はベンゾトリアゾール系化合物であることを特徴とする上記1～上記4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液である。

6. 増粘剤が多糖類及び／又はセルロース系増粘剤であることを特徴とする上記1～上記4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液である。

7. 増粘剤が多糖類であることを特徴とする上記6に記載の銀系無機抗菌剤分散液である。

10. 8. 分散剤がアニオン性界面活性剤及び／又はノニオン性界面活性剤であることを特徴とする上記1～上記4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液である。

9. 分散剤がアニオン性界面活性剤であることを特徴とする上記8に記載の銀系無機抗菌剤分散液である。

10. 更にバインダー樹脂を含有した上記1～上記4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液である。

15. 11. 上記1～上記4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した抗菌加工製品である。

<発明を実施するための最良の形態>

20. 以下本発明を詳細に説明する。

○銀系無機抗菌剤

本発明で用いる銀系無機抗菌剤は、銀イオンを含む無機化合物であり、好ましくは最大粒径が実質的に10μm以下、より好ましくは最大粒径が実質的に5μm以下のものを使用できる。銀系無機抗菌剤の最大粒径が10μmを超える粒子が存在する銀系無機抗菌剤分散液は、沈殿物の発生や塗料等への分散が不均一となることがあったり、これを用いて加工した抗菌加工製品の表面平滑性が損なわれたりすることがある。ここで、「実質的に」とは、最大粒径以下の粒子群の占める重量が全粒子重量の98%以上、好ましくは99%以上、更に好ましくは99.5%以上であることを言う。

銀系無機抗菌剤の平均粒径は特に制限されないが、好ましくは0.1～5μm、より好

ましくは0.35～4 μm 、特に好ましくは0.5～2 μm である。平均粒径が0.1 μm 未満では、銀系無機抗菌剤が凝集しやすくなることがあり、また取扱いが困難になる場合がある。平均粒径が5 μm を超えるものでは、銀系無機抗菌剤粒子が沈澱しやすくなることがあり、また取扱いが困難になる場合がある。

- 5 銀系無機抗菌剤の具体例としては、抗菌性ゼオライト、抗菌性無定型アルミノ珪酸塩、抗菌性層間化合物、抗菌性溶解性ガラス、及び抗菌性リン酸塩等が例示できる。

抗菌性ゼオライトとは、例えば特公昭63-54013号公報、特開昭60-181002号公報、特開昭63-265809号公報、特開平2-111709号公報、及び特開平3-145410号公報等に記載されているようなゼオライト中のイオン交換可能な
10 イオンを銀イオンで置換したゼオライト等である。

抗菌性無定型アルミノ珪酸塩とは、例えば特開昭62-70221号公報及び特開平1-167212号等に記載されているようなイオン交換可能なイオンを銀イオンで置換した無定型アルミノ珪酸塩等である。

- 15 抗菌性層間化合物とは、例えば特開平1-2213034号公報等に記載されているようなものや、銀化合物を無機層状化合物に担持させた層間化合物等である。

抗菌性溶解性ガラスとは、例えば特開昭62-158202号公報、特開昭62-21098号公報、特開昭63-48366号公報、及び特開平1-213410号公報等に記載されているような銀イオンを含む抗菌性溶解性ガラスである。

- 20 抗菌性リン酸塩とは、例えば特開平1-221304号公報及び特開平3-83905号公報等に記載されているような銀イオン含有リン酸塩系化合物等である。

これらの銀系無機抗菌剤の中で、抗菌性ゼオライトや抗菌性リン酸塩は、粒径の制御が容易であることから本発明において好ましく使用することができ、特に抗菌性リン酸塩は耐変色性に優れることからより好ましく使用することができる。

- 25 本発明の銀系無機抗菌剤分散液100質量部中の銀系無機抗菌剤は5～60質量部であり、好ましくは7～55質量部であり、より好ましくは10～50質量部であり、特に好ましくは12～45質量部である。銀系無機抗菌剤が本発明の銀系無機抗菌剤分散液100質量部に対して5質量部より少ないと、分散液から銀系無機抗菌剤が分離しやすく保存安定性が悪くなることがある。また、この場合、抗菌効果の発現が不安定になることがある。銀系無機抗菌剤が本発明の銀系無機抗菌剤分散液100質量部に対して60質量部を

超えると、分散液の粘度が高くなりすぎて製造が難しくことがあり、また製品のハンドリング性が悪くなることがある。

○変色防止剤

- 5 本発明の銀系無機抗菌剤分散液に用いる変色防止剤は、当該分散液の保存時又は加工時における変色を防止するものである。また、本発明の銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した抗菌加工製品の銀系無機抗菌剤による変色を防止するものである。

- 本発明の銀系無機抗菌剤分散液に用いる変色防止剤は、銀に起因する変色を防止する効果があるものであれば特に制限はない。例えば、変色防止剤と銀又は銀イオンとが結合して無色及び／又は白色の化合物になるものであり、変色防止剤としては酸又はアルカリの存在下でも安定なものが好ましく、具体例として以下の化合物が例示できる。即ち、変色防止剤としては、メチルベンゾトリアゾール及びメチルベンゾトリアゾールのカリウム塩等のベンゾトリアゾール系化合物； α -[2-(4-クロロフェニル)エチル]- α -(1,1ジメチルエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル-エタノール等のトリアゾール系化合物；イミダゾール、ベンゾイミダゾール、及び2-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物；シアヌル酸及びイソシアヌル酸等のシアヌル系酸化合物；メラミン等のトリアジン系化合物；ポリリン酸アンモニウム等のアンモニウム塩類；ポリリン酸アミド等の含窒素系化合物；オキザリックアシッドアニリド系化合物；サリチル酸系化合物；ヒンダートアミン系化合物；並びにヒンダートフェノール系化合物等が挙げられる。
- 10 15 20 また、これらの化合物を2種類以上併用しても良い。

本発明に用いる変色防止剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物及び／又はイミダゾール系化合物が好ましく、特にベンゾトリアゾール系化合物とイミダゾール系化合物との併用が好ましい。

- 本発明の銀系無機抗菌剤分散液における変色防止剤の配合量は、銀系無機抗菌剤100質量部に対して0.5～20質量部、好ましくは1～15質量部であり、更に好ましくは2～10質量部である。変色防止剤の配合量が銀系無機抗菌剤100質量部に対して0.5質量部より少ないと変色防止効果が十分に発揮できない恐れがあり、20質量部を超えると過剰な量の変色防止剤が抗菌性や分散液の物性に悪影響を及ぼす恐れがある。
- 25

○増粘剤

本発明の銀系無機抗菌剤分散液に用いる増粘剤は、銀系無機抗菌剤分散液の保存中に銀系無機抗菌剤の沈澱や凝集を防止したり、沈澱した銀系無機抗菌剤が凝集又は固化して銀系無機抗菌剤分散液の分散性の低下を防止するものである。

- 5 この増粘剤の具体例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、及びヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系増粘剤；キサンタンガム、アラビアガム、トランガンガム、グアーガム、タマリンドガム、及びカラギーナン等の多糖類；各種ポリアクリルアミド系ポリマー；ポリエチレンオキシド；ポリエチレングリコール；ポリビニルアルコール；並
10 びに粘土等がある。なお、増粘剤は、複数のものを併用して用いても良い。

これら増粘剤の中でも、セルロース系増粘剤及び／又は多糖類が好ましく、より好ましくは多糖類であり、特に好ましくはキサンタンガムである。

- 本発明の銀系無機抗菌剤分散液中における増粘剤の配合量は、銀系無機抗菌剤100質量部に対して0.1～10質量部であり、好ましくは0.6～7質量部であり、特に好ま
15 しくは1～5質量部である。増粘剤の配合量が銀系無機抗菌剤100質量部に対して0.1質量部より少ないと、抗菌剤の沈降防止効果が小さいことがあり、10質量部より多いと分散液の粘度が高くなりすぎて製造が難しくなることがあり、また製品のハンドリング性も悪くなることがある。

20 ○分散剤

- 本発明の銀系無機抗菌剤分散液で使用する分散剤に特に制限はないが、アルケニルコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ジアルキルスルホサクシネート塩、アルキルリン酸エステル塩及びリン酸
25 エステル系共重合体等のリン酸エステル系、及びポリカルボン酸型高分子界面活性剤等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、及び有機変性オルガノポリシロキサン等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩及び第四アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；アルキルベタイン及びアミドベタイン等のベタイン型両性界面活性剤；ピロリン酸塩及びトリポリリン酸塩

等のポリリン酸塩；並びにトリエタノールアミン等のポリアミン等が例示できる。本発明に用いる分散剤としては、アニオン性界面活性剤が好ましく、更にリン酸エステル系又はポリカルボン酸型高分子界面活性剤が好ましく、特にリン酸エステル系が好ましい。このリン酸エステル系において、基本骨格がエステル連鎖、ビニル連鎖、アクリル連鎖、エーテル連鎖又はウレタン連鎖等で構成されているものがより好ましく、分子中の水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。これらの中でもアクリル樹脂、ポリエステル樹脂又はアルキド樹脂等が好ましく、特にアクリル樹脂又はポリエステル樹脂が好適である。なお、分散剤は、複数のものを併用して用いても良い。

本発明の銀系無機抗菌剤分散液における分散剤の配合量は、銀系無機抗菌剤 100 質量部に対して 0.1～15 質量部が好ましく、更に好ましくは 1～12 質量部であり、特に好ましくは 2～10 質量部である。配合量が銀系無機抗菌剤 100 質量部に対して 0.1 質量部より少ないと、分散効果が不十分となり凝集しやすくなることがある。また、15 質量部より多いと過剰な分散剤の影響で分散性が逆に低下することがあり、また抗菌性が低下することがある。

15

○分散媒

本発明の銀系無機抗菌剤分散液における分散媒は、水又は水溶性の溶媒が好ましい。具体的な分散媒として、水、エタノール及びイソプロパノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、並びにアセトン等が挙げられる。また、分散媒は、複数の溶媒を混合したものも用いることができる。

本発明で使用する分散媒は、本発明の銀系無機抗菌剤分散液を希釈する溶媒又は他の物と混合する溶媒としても使用することができる。また、分散媒は、用いる塗料等の種類や本分散液を用いて加工する抗菌加工製品の物性により適宜選定することができる。

本発明の銀系無機抗菌剤分散液における分散媒は、銀系無機抗菌剤、変色防止剤、増粘剤及び分散剤とを加えて銀系無機抗菌剤分散液が合計 100 質量部となるように添加すればよい。

○バインダー樹脂

本発明の銀系無機抗菌剤分散液は、繊維、不織布、及びシート等の表面処理に通常使用されているアクリル酸系のバインダー樹脂やウレタン系のバインダー樹脂等を入れて使用することもできる。ここで用いるバインダー樹脂は、複数のものを混合して用いることも

5 できる。

バインダー樹脂の配合量は、銀系無機抗菌剤分散液中の銀系無機抗菌剤 100 質量部に対し 10～300 質量部が好ましく、20～250 質量部が更に好ましい。銀系無機抗菌剤 100 質量部に対してバインダー樹脂が 10 質量部より少ないと、繊維、不織布、及びシート等に抗菌剤を添着させる際、固着力が十分でないことがあり、また銀系無機抗菌剤

10 が脱落して抗菌性能が低下することがある。また、銀系無機抗菌剤 100 質量部に対してバインダー樹脂が 300 質量部を超えると、銀系無機抗菌剤分散液の保存安定性が低下したり、繊維、不織布、又はシート等に加工した際に、銀系無機抗菌剤がバインダー樹脂で覆われて抗菌性能が十分に発現しないことがある。

15 ○銀系無機抗菌剤分散液の製造方法

本発明の銀系無機抗菌剤分散液の製造は、通常無機粉末の分散液を作製する方法ならばいずれのものも用いることができる。例えば、銀系無機抗菌剤、変色防止剤、増粘剤、分散剤及び分散媒をサンドミル、ディスパー、又はボールミル等により攪拌混合して分散させればよい。なお、銀系無機抗菌剤等の混合順序に制限はないが、分散媒に分散又は溶解

20 しにくいものは予め少量の溶媒に分散して又は可溶性溶媒に溶解後配合することが好ましい。また、分散処理後に異物や凝集物を取り除くための処理を行っても良い。この処理の例としては、細かいメッシュを通すものである（篩い分け）。

また、所望により銀系無機抗菌剤分散液には、消泡剤、防腐剤、防カビ剤、防錆剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光剤、金属粉、充填剤、顔料や染料等の着色剤、難燃剤、消臭剤、銀系以外の無機抗菌剤や有機系抗菌剤、及び／又は柔軟剤等を配合してもよい。例

25 えば、消泡剤は破泡性、抑泡性、又は脱泡性のものがあるがいずれのものを用いてもよい。例えば破泡性の消泡剤としては、ポリシロキサン溶液及び非シリコン系の破泡性ポリマーと疎水性粒子混合物等が挙げられる。

本発明の銀系無機抗菌剤分散液を繊維、不織布又はシート等に用いるとき、その基材が有する本来の色調を損なうことがある。例えば、黒色の繊維又は生地には銀系無機抗菌剤分散液を用いると部分的に白くなることがある。このようなとき本発明の銀系無機抗菌剤分散液に平均粒径が1～100nmの微粒子化合物を添加することにより、このような色調
5 の変化を抑制することができる。

○微粒子化合物

本発明の銀系無機抗菌剤分散液に添加する微粒子化合物とは、平均粒径が1～100nmのものであり、好ましくは5～50nmであり、更に好ましくは10～40nmである。
10 そして当該微粒子化合物は、コロイド状化合物が好ましいものである。このコロイド状化合物は単一の無機酸化物からなるコロイド粒子の他、複合酸化物や水酸化物、あるいは、これらの混合物からなるもの等があるが、公知のものはいずれも用いることができる。

本発明の銀系無機抗菌剤分散液に添加する微粒子化合物の具体例としては、単一の無機酸化物コロイド粒子及び複合酸化物コロイド粒子が挙げられる。この単一の無機酸化物コロイド粒子の例としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び ZnO_2 等がある。
15 また、複合酸化物コロイド粒子としては、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 、 $SnO_2 \cdot Sb_2O_3$ 、 $TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ 、 $SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot Al_2O_3$ 、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ 、及び $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$ 等を挙げることができる。これらの中では、特に、 Al_2O_3 又は SiO_2 の単一酸化物コロイド粒子が好ましく、更には、 SiO_2 の単一無機
20 酸化物コロイド粒子、いわゆるコロイダルシリカが最も好ましい。このようなものとして、シリカゾル（日産化学工業（株）製ST-C、 SiO_2 濃度約20wt%）及びアルミナゾル（日産化学工業（株）製、アルミナゾル520、 Al_2O_3 濃度約25%）等が例示できる。また、微粒子化合物は、複数のものを混合したものも使用することができる。

本発明の銀系無機抗菌剤分散液に対する微粒子化合物の添加量は、銀系無機抗菌剤100質量部に対して10～500質量部であり、好ましくは20～400質量部であり、更に好ましくは30～300質量部である。
25

○繊維

微粒子化合物を含有する銀系無機抗菌剤分散液を付着させる繊維又は生地には特に制限はなく、公知の繊維又は生地にすべて適用可能である。例えば、綿、アクリル、ポリエス
30

テル、ポリウレタン、及びナイロン等が挙げられ、これらの繊維の混紡品にも適用可能である。

微粒子化合物を含有する銀系無機抗菌剤分散液を付着させる繊維又は生地は、式差計を用いて測定した銀系無機抗菌剤のL値と分散液を付着させるもののL値との差が10以上のものを用いることが好ましく、より好ましくはL値の差が20以上であり、特に好ましくは30以上である。また、L値との差は、90以下であり、好ましくは85以下である。このL値の差が10より小さいと、微粒子化合物を含有する銀系無機抗菌剤分散液を用いた繊維又は生地と銀系無機抗菌剤分散液のみを用いた繊維又は生地との色調に差が認められないことがある。すなわち、微粒子化合物が含有しない銀系無機抗菌剤分散液を付着させても色調良好な繊維を容易に得ることができるからである。なお色差は、J I S Z 8 7 2 9 に準拠したものである。

○繊維への付着方法

微粒子化合物を含有する銀系無機抗菌剤分散液を繊維又は生地に付着させる方法としては、公知の方法が適用できる。例えば、これに用いる付着方法としては、当該分散液に繊維又は生地を浸漬した後、これを絞り、そして送風乾燥機等で乾燥させるものである。また、別の付着方法としては、繊維又は生地に当該分散液を噴霧した後に乾燥するものである。このときバインダー樹脂を添加したものを用いてもよく、バインダー樹脂としては、公知のものが全て適用できる。このバインダー樹脂としては、アクリル系又はウレタン系等の樹脂が例示できる。また、バインダー樹脂の付着量は用途に応じて任意に設定できる。また、当該分散液には、付着後の繊維又は生地の風合いを改良するため、柔軟剤等を添加することもできる。

○用途

本発明の銀系無機抗菌剤分散液は、抗菌性の付与が求められる様々な製品に適用することができる。例えば、繊維、不織布、及びシート等には、本発明の分散液を水や水系エマルジョン等で希釈した加工液中に浸漬することにより抗菌剤を添着することができる。アクリル繊維等のような湿式紡糸法によって製造する繊維には、紡糸液や溶剤に本発明の分散液を添加することにより抗菌剤が練り込まれた繊維に加工することができる。また水性塗料に本発明の分散液を混合することで抗菌性を有する塗料とすることができ。そして、

この塗料を基材に塗布することで様々な材料に簡単に抗菌性を付与することができる。更に、本発明の分散液は、消毒剤やスプレーの消毒剤として用いることもできる。

本発明の分散液の添加量又は希釈率は、必要とする性能により適宜選定することができる。例えば、繊維製品や塗料等に本発明の分散液を用いて加工する場合は、 $0.01 \sim 1$ g/m²の銀系無機抗菌剤が加工製品に付着するように分散液を調製すればよい。湿式紡糸やウレタンスポンジ等のように樹脂中に銀系無機抗菌剤が練りこまれる場合には、樹脂固形分 100 質量部に対して本発明の分散液が 0.1 ~ 5 質量部となるよう添加及び／又は希釈すればよい。

具体的な用途としては、肌着、ストッキング、シャツ、靴下、蒲団、蒲団カバー、座布団、毛布、じゅうたん、カーテン、ソファー、カーシート、エアークリフター、壁紙等の各種繊維、不織布、紙製品、スポンジ、塗料、及び床用ワックス等が挙げられる。

○実施態様

銀系無機抗菌剤、変色防止剤、増粘剤、分散剤及び分散媒を含有する銀系無機抗菌剤分散液であって、銀系無機抗菌剤が銀系無機抗菌剤分散液 100 質量部に対し 5 ~ 60 質量部、増粘剤が銀系無機抗菌剤 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部であることを特徴とする銀系無機抗菌剤分散液。

20 <実施例>

以下、本発明を更に具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

銀系無機抗菌剤分散液の調製方法及び得られたサンプルの各種評価試験方法及びその結果は以下のとおりである。

○銀系無機抗菌剤分散液の作製

25 実施例及び比較例で用いた化合物を下記に記載する。

抗菌剤：銀担持リン酸ジルコニウム（東亜合成(株)製、商品名ノバロンAG300）

変色防止剤（A）：イミダゾール

変色防止剤（B）：メチルベンゾトリアゾール

分散剤：BYK-180（商品名、Byk-Chemie社（ドイツ）製、リン酸基を

含むブロック共重合体のアルキルアンモニウム塩)

増粘剤 (ア) : キサントンガム (大日本製薬(株)製、商品名エコーガム T)

増粘剤 (イ) : ヒドロキシプロピルセルロース (信越化学工業(株)製、商品名メトロース SH15000)

- 5 消泡剤 : BYK-011 (商品名、Byk-Chemie 社 (ドイツ) 製、破泡性ポリマーと疎水性粒子混合物 (非シリコン系))

<実施例 1>

- 10 表 1 に示すように銀系無機抗菌剤を 40 質量部、分散剤を 1.8 質量部、変色防止剤 (A) を 2.4 質量部、増粘剤 (ア) を 0.2 質量部、消泡剤を 0.1 質量部、分散媒として水を 55.5 質量部添加し、サンドミルにて 2000 rpm で 1 時間攪拌して銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

<実施例 2>

- 15 変色防止剤 (A) に替え変色防止剤 (B) を 1.0 質量部、分散剤として水を 57 質量部用い、消泡剤を用いなかった以外は実施例 1 と同様にして銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

<実施例 3>

変色防止剤 (A) を 1.2 質量部、変色防止剤 (B) を 0.5 質量部、分散剤として水を 56.2 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

- 20 <比較例 1>

変色防止剤を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして比較例用の銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

<比較例 2>

- 25 増粘剤を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして比較例用の銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

<比較例 3>

分散剤を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして比較例用の銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

<比較例 4>

増粘剤（ア）を 0.02 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして比較例用の銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

<比較例 5>

- 5 増粘剤（ア）の替わりに増粘剤（イ）を 0.2 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして比較例用の銀系無機抗菌剤分散液を作製した。

<比較例 6>

- 銀系無機抗菌剤を 70 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして銀系無機抗菌剤分散液（但し、分散媒を 25.5 質量部として合計 100 質量部とした）の調製を試みたが粘度
10 が極めて高く分散性が良好な分散液はできなかった。

増粘剤を 5 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして銀系無機抗菌剤分散液（但し、分散媒を 50.7 質量部として合計 100 質量部とした）の調製を試みたが粘度が極めて高く分散性が良好な分散液はできなかった。

<表 1>

	抗菌剤	変色防止剤	増粘剤	分散剤	分散媒	消泡剤
実施例1	40	(A)2.4	(ア)0.2	1.8	55.5	0.1
実施例2	40	(B)1	(ア)0.2	1.8	57	なし
実施例3	40	(A)1.2 (B)0.5	(ア)0.2	1.8	56.2	0.1
比較例1	40	なし	(ア)0.2	1.8	57.9	0.1
比較例2	40	(A)2.4	なし	1.8	55.7	0.1
比較例3	40	(A)2.4	(ア)0.2	なし	57.3	0.1
比較例4	40	(A)2.4	(ア)0.02	1.8	55.68	0.1
比較例5	40	(A)2.4	(イ)0.2	1.8	55.5	0.1

15

<実施例 4>

○各種銀系無機抗菌剤分散液の安定性評価

- 実施例 1～3 及び比較例 1～5 で作製した銀系無機抗菌剤分散液の分散性について、目視で観察した結果を表 2 に示した。この評価は、分散性が良く沈降しないものを「良好」、
20 沈降があるものを「沈降物あり」、凝集物があるものを「凝集物あり」とした。

また、実施例 1～3 及び比較例 1～5 で作製した銀系無機抗菌剤分散液を 1 L のポリエチレン製のビンに入れ、30℃で2ヶ月間静置保存した。その後、上澄み液の高さを測り

(mm)、沈降性を評価した。この結果も表 2 に示した。

<表 2>

分散液	目視観察結果	上澄み部分の高さ
実施例 1	良好	2 mm
実施例 2	良好	1 mm
実施例 3	良好	1 mm
比較例 1	良好	2 mm
比較例 2	沈降物あり	7 0 mm
比較例 3	凝集物あり	2 5 mm
比較例 4	沈降物あり	6 7 mm
比較例 5	沈降物あり	7 2 mm

<実施例 5>

5 ○銀系無機抗菌剤分散液を塗料に添加して作製した塗膜の評価

水系UV塗料（アクリル系）99.5質量部に対して実施例で作製した銀系無機抗菌剤分散液を0.5質量部添加し、良く攪拌して分散させた。この分散液を20cm×10cmのポリプロピレンフィルム（OHPフィルム）に5gのせ、バーコーダー（#60）を用いて均一な塗膜を作製した。これを50℃で10分間乾燥し、その後、紫外線を照射し
10 （80W、10m/min、光源からの距離：10cm、3回通過）で塗膜を硬化させ、抗菌剤添加塗膜を作製した（塗膜1）。

実施例2～3及び比較例1～5で作製した銀系無機抗菌剤分散液についても同様に操作して塗膜2～3及び比較塗膜1～5を作製した。

また、銀系無機抗菌剤分散液を使用せずに同様の操作を行って、比較対照塗膜を作製した（比較対照塗膜1）。
15

このようにして作製した塗膜1～3、比較塗膜1～5及び比較対照塗膜1をそれぞれ5.0cm×5.0cmに切り取り、各塗膜の状態、耐光変色性、及び抗菌力を評価した。これらの結果を表3に示した。

・塗膜の状態

20 塗膜1～3、比較塗膜1～5及び比較対照塗膜1の状態は、目視で凝集物等がないかを観察し、凝集物がないものを「良好」、凝集物があるものを「凝集物有り」とした。

・耐光変色性評価

塗膜1～3、比較塗膜1～5及び比較対照塗膜1の耐光変色性はサンシャインウェザー

メーター（サンシャインカーボンアーク灯式 J I S B 7753）に200時間曝露し、耐光試験前後の色差を測定することにより評価した。

- 色差（ ΔE ）は色差計（日本電色工業株式会社製色彩色差計 S Z - 80）を用いて、耐光試験前の色彩（ L_1, a_1, b_1 ）及び試験後の色彩（ L_2, a_2, b_2 ）を測定し、これらの測定値から下記数式〔1〕により色差（ ΔE ）を算出した。

$$\Delta E = ((L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2)^{1/2} \quad [1]$$

・抗菌力試験

塗膜1～3、比較塗膜1～5及び比較対照塗膜1の抗菌力は、J I S Z 2801に準拠して評価した。

- 10 被検菌には大腸菌を用い、滅菌水を用いて普通ブイヨン培地を500分の1に希釈した溶液に菌数が $2.5 \sim 10 \times 10^5$ 個/mlとなるように調製したものを菌液として用いた。菌液0.4mlを検体表面に滴下し、その上から4.0cm×4.0cmのポリエチレンフィルムを被せ、表面に一樣に接触させ、温度35℃、湿度95RH%で24時間保存した。保存開始から0時間後（理論添加菌数）及び24時間保存した後に、菌数測定用
- 15 培地（SCDLP液体培地）10mlで検体上の生残菌を洗い出し、この洗液について、標準寒天培地を用いる混釈平板培養法（37℃2日間）により生菌数を測定して、検体1枚当たりの生菌数に換算した。

<表3>

塗膜	分散液	塗膜の状態	ΔE	生菌数
比較対照塗膜1	なし	良好	1.2	1.7×10^7
塗膜1	実施例1	良好	2.5	< 10
塗膜2	実施例2	良好	2.9	< 10
塗膜3	実施例3	良好	1.1	< 10
比較塗膜1	比較例1	良好	1.1	< 10
比較塗膜2	比較例2	良好	2.5	< 10
比較塗膜3	比較例3	凝集有り	2.4	2.3×10^3
比較塗膜4	比較例4	良好	2.4	< 10
比較塗膜5	比較例5	良好	2.6	< 10

- 20 表3の塗膜3の色差の結果から分かるように、変色防止剤を複数用いたものの方が、単独で用いたものより良好な結果を与えている。

<実施例6>

○銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した綿生地の評価

純水100質量部に対して10質量部の実施例1で作製した銀系無機抗菌剤分散液（抗菌剤として4質量部含有）及び6.7質量部のアクリル系バインダー（KB-4900 固
5 形分45%、東亜合成（株）製）を添加した懸濁液を作成した。この懸濁液に対し綿100%の生地（生地量100g/m²）をディッピングし、絞り率70%でピックアップし、150℃で乾燥し、試験布1を得た。

実施例2～3及び比較例1～5で作製した銀系無機抗菌剤分散液についても同様に操作し試験布2～3及び比較布1～5を作製した。

10 ・風合い評価

試験布1～3及び比較布1～5の風合い及び色は、手触り及び目視で評価した。

変色及び肌触りにざらつきのないものを「良好」、変色したものを「変色有り」、肌触りにざらつき又は目視で凝集物があるものを「凝集物有り」とした。これらの結果を表4に示す。

15 ・洗濯試験

試験布1～3及び比較布1～5について洗濯を10回行い、これらの抗菌性を評価した。

結果を表4に示す。尚、抗菌性の評価はJIS L 1902-1998の定量試験により評価し、黄色ブドウ球菌で試験した。静菌活性値が2.2以上のものを抗菌性ありとした。洗濯はJIS L 0217、103号（但し、JAFFET標準洗剤を使用）に従って
20 行った。

<表4>

サンプル	分散液	風合い	抗菌性
対照布	なし	—	なし
試験布1	実施例1	良好	あり
試験布2	実施例2	良好	あり
試験布3	実施例3	良好	あり
比較布1	比較例1	変色有り	あり
比較布2	比較例2	良好	あり
比較布3	比較例3	凝集物有り	あり
比較布4	比較例4	良好	あり
比較布5	比較例5	良好	あり

<実施例 7>

○銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した綿生地の評価

純水 100 質量部に対して 1 質量部の実施例 1 で作製した銀系無機抗菌剤分散液（抗菌剤として 0.4 質量部含有）及び 6.7 質量部のアクリル系バインダー（KB-4900 固形分 45%、東亜合成（株）製）を添加した懸濁液を作製した。この懸濁液に対し綿 100% の生地（生地量 100 g/m²）をディッピングし、絞り率 70% でピックアップし、150℃で乾燥し、試験布 4 を作製した。

実施例 2～3 及び比較例 1～5 で作製した銀系無機抗菌剤分散液についても同様に操作し試験布 5～6 及び比較布 6～10 を作製した。

10 試験布 4～6 及び比較布 6～10 の風合い及び抗菌性は実施例 6 と同様に行い、この結果を表 5 に示した。

<表 5>

サンプル	分散液	風合い	抗菌性
対照布	なし	—	なし
試験布 4	実施例 1	良好	あり
試験布 5	実施例 2	良好	あり
試験布 6	実施例 3	良好	あり
比較布 6	比較例 1	変色有り	あり
比較布 7	比較例 2	良好	あり
比較布 8	比較例 3	良好	なし
比較布 9	比較例 4	良好	あり
比較布 10	比較例 5	良好	あり

実施例 6 及び実施例 7 の結果を纏めたものを、表 6 に示す。

15 銀系無機抗菌剤分散液等を長期間保存しても分散状態を保つかを安定性として記載した。この評価は次のようにした。

◎：優

○：良

×：不良

20 銀系無機抗菌剤分散液等を含有した水系紫外線硬化塗料を OHP フィルムに塗布して硬化させたものについての塗膜の状態、耐色性及び抗菌性についての評価を整理して次のように記載した。

◎：優

○：良

×：不良

銀系無機抗菌剤分散液等を含有した懸濁液を綿布にディッピングしたもののについての風

5 合い及び抗菌性についての評価を整理して次のように記載した。

◎：優

○：良

×：不良

<表6>

サンプル		分散液	安定性	塗装板	繊維	総合評価
塗膜1	試験布1, 4	実施例1	○	○	○	○
塗膜2	試験布2, 5	実施例2	○	○	○	○
塗膜3	試験布3, 6	実施例3	○	◎	○	◎
比較塗膜1	比較布1, 6	比較例1	○	×	×	×
比較塗膜2	比較布2, 7	比較例2	×	○	○	×
比較塗膜3	比較布3, 8	比較例3	×	×	×	×
比較塗膜4	比較布4, 9	比較例4	×	○	○	×
比較塗膜5	比較布5, 10	比較例5	×	○	○	×

10

実施例1～3の銀系無機抗菌剤分散液は、分散液の安定性、塗装板、及び繊維に添加したときの全ての面において比較例に比べ優れていることが分かる。一方、比較例の分散液はいずれかの項目で不良なところがある。

15 <実施例8>

○銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した黒色綿生地の色調評価

純水100質量部に対して実施例1で作製した銀系無機抗菌剤分散液を2.5質量部(抗菌剤として1質量部含有)、アクリル系バインダー(KB-4900 固形分45%、東亜合成(株)製)を3.7質量部、シリカゾル(日産化学工業(株)製ST-C、SiO₂濃度約20wt%)を0.5質量部添加した加工液を作製した。この加工液に対し黒色の綿100%の生地(L値=16.2、生地量100g/m²)をディッピングし、絞り率100%でピックアップし、150℃で乾燥し、試験布7を得た。

20

純水100質量部に対して実施例1で作製した銀系無機抗菌剤分散液を2.5質量部(抗

菌剤として1質量部含有)、アクリル系バインダー(KB-4900 固形分45%、東亜合成(株)製)を3.7質量部、アルミナゾル(日産化学工業(株)製、アルミナゾル520、 Al_2O_3 濃度約25%)を0.5質量部添加した加工液を作成した。この加工液に対し黒色の綿100%の生地(L値=16.2、生地量100g/m²)をディッピングし、絞り率100%でピックアップし、150℃で乾燥し、試験布8を得た。

純水100質量部に対して実施例1で作製した銀系無機抗菌剤分散液を2.5質量部(抗菌剤として1質量部含有)、アクリル系バインダー(KB-4900 固形分45%、東亜合成(株)製)を3.7質量部添加した加工液を作成した。この加工液に対し黒色の綿100%の生地(L値=16.2、生地量100g/m²)をディッピングし、絞り率100%でピックアップし、150℃で乾燥し、比較布11を得た。

これらの試験布について目視で色調を観察した。さらに色彩を色差計(日本電色工業株式会社製色彩色差計SZ-Σ80)を用いて、色彩(L, a, b)を測定した。そして、分散液の付着加工前後の色彩を比較することにより色差ΔEを求めた。その結果を表7に示した。

15 <表7>

	色調	添着前の生地の色 彩			添着後の生地の色 彩			色 差 ΔE
		L	a	b	L	a	b	
試験布 7	未添着の生地と同様に綺麗な黒色。	16.0	0.4	-0.3	15.8	0.4	-0.6	0.4
試験布 8	未添着の生地と同様に綺麗な黒色。	16.0	0.4	-0.3	16.1	0.3	-0.2	0.2
比較布 11	部分的に白色の斑紋がある。	16.0	0.4	-0.3	19.2	0.2	-1.6	3.5

<産業上の利用可能性>

本発明の銀系無機抗菌剤分散液は長期保存しても沈降が少なく安定なものを提供できる。また、本発明の銀系無機抗菌剤分散液は、塗料添加時及び生地加工時等における分散性が良好であることから加工性に優れたものである。このことから、抗菌活性が均一で優秀な抗菌製品を製造することができる。

請求の範囲

1. 銀系無機抗菌剤、変色防止剤、増粘剤、分散剤及び分散媒を含有する銀系無機抗菌剤分散液。

5

2. 銀系無機抗菌剤が銀系無機抗菌剤分散液100質量部に対し5～60質量部、増粘剤が銀系無機抗菌剤100質量部に対して0.1～10質量部であることを特徴とする請求項1記載の銀系無機抗菌剤分散液。

10

3. 請求項1記載の銀系無機抗菌剤分散液に平均粒径が1～100nmの微粒子化合物を更に添加した銀系無機抗菌剤分散液。

4. 請求項2記載の銀系無機抗菌剤分散液に平均粒径が1～100nmの微粒子化合物を更に添加した銀系無機抗菌剤分散液。

15

5. 変色防止剤がイミダゾール系化合物及び／又はベンゾトリアゾール系化合物であることを特徴とする請求項1～請求項4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液。

6. 増粘剤が多糖類及び／又はセルロース系増粘剤であることを特徴とする請求項1～請求項4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液。

20

7. 分散剤がアニオン性界面活性剤及び／又はノニオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1～請求項4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液。

8. 更にバインダー樹脂を含有した請求項1～請求項4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液。

25

9. 請求項1～請求項4にそれぞれ記載の銀系無機抗菌剤分散液を用いて加工した抗菌加工製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N59/16, A01N25/04, C09D201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N59/16, A01N25/04, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-80302 A (Sankei Kagaku Kabushiki Kaisha), 19 March, 2002 (19.03.02), (Family: none)	1-9
Y	JP 62-215506 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 September, 1987 (22.09.87), (Family: none)	1-9
Y	JP 11-246213 A (Kanebo, Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.99), (Family: none)	1-9
Y	JP 8-104605 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), & US 5730995 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 April, 2004 (19.04.04)Date of mailing of the international search report
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000638

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-83469 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N59/16, A01N25/04, C09D201/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N59/16, A01N25/04, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-80302 A(サンケイ化学株式会社) 2002. 03. 19(ファミリーなし)	1-9
Y	JP 62-215506 A(東洋紡績株式会社) 1987. 09. 22(ファミリーなし)	1-9
Y	JP 11-246213 A(鐘紡株式会社) 1999. 09. 14(ファミリーなし)	1-9
Y	JP 8-104605 A(触媒化成工業株式会社) 1996. 04. 23 & US 5730995 A1	1-9
EX	JP 2004-83469 A(東亜合成株式会社) 2004. 03. 18(ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4 H

8 4 1 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3443